Zur

Kenntniss der Amidine.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Edward Justus Berghausen
aus Cincinnati O.

Reudnitz-Leipzig.
Druck von Max Hoffmann.
1887.

Für die mir bei Ausführung nachstehender Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **J. Wislicenus**, hiermit meinen herzlichsten Dank aus.

Durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriummalonsäureester erhielt F. Just[1]) den Anilbenzenylmalonsäureester, welcher beim Erhitzen auf 150° unter Austritt der Elemente eines Moleküls Alkohol den Aethylester der β Carbonsäure des α Phenyl- γ Oxychinolins lieferte. Im Anschluss hieran versuchte ich auf Anregung des Herrn Dr. Just auf Grund obiger Synthese zu dem Aethylester der β Carbonsäure α Phenyl- m. Nitro γ Oxychinolins zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde Natriummalonsäureester mit Benz. m. Nitranilidimidchlorid in ätherischer Lösung behandelt, wobei jedoch keine Einwirkung stattfand, sondern das Imidchlorid, resp. Benzoyl. m. Nitranilid resultirte. Nachdem sich alle Versuche in obiger Richtung erfolglos erwiesen hatten, wurde die Umsetzung des Imidchlorids mit Anilin, welche ein bei einem vorläufigen Versuche ganz auffallendes Ergebniss lieferte, eingehenderem Studium unterworfen.

[1]) Ber. Berl., Ges. 18. 2623 u. 2632.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0113

Darstellung des Benzoyl m. Nitranilids $C_6H_5CO.NHC_6H_4(NO_2)$.

Dieses Product wurde nach C. A. Bell[1]) in folgender Weise dargestellt. Auf 100 Grm. m. Nitranilin liess man 105 Grm. Benzoylchlorid in kleinen Portionen einwirken. Nach Beendigung der Reaction wurde die ganze Masse in einem Oelbade geschmolzen, einerseits um die Umsetzung zu vollenden, andererseits das überschüssige Benzoylchlorid zu verjagen. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde fein pulverisirt und mit Wasser gut ausgekocht, um das gebildete Nitranilinchlorhydrat zu entfernen, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, um die eventuell entstandene Benzoësäure zu beseitigen.

Das zurückbleibende Amid wurde in heissem Amylalkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 152° ausschied. Die Bildung des Amids wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_6H_5.CO.Cl + C_6H_4.(NO_2).NH_2 = HCl + C_6H_5CO.NH.C_6H_4.(NO_2).$$

Darstellung des Benz. m. Nitranilidimidchlorids.

Die Darstellung des Imidchlorids geschah analog derjenigen des Benzanilidimidchlorids[2]). Das aus Amylalko-

[1]) Berl. Ber. 7. 498.

[2]) Annalen der Chemie, 184. 80.

hol umkrystallisirte Amid vom Schmelzpunkt 152° wurde gut getrocknet, oder noch besser vorher geschmolzen und ein Molekül desselben in fein gepulvertem Zustande mit einem Molekül ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem geräumigen dickwandigen Fractionskölbchen gut zusammengeschüttelt. Der nach dem Einfüllen rasch verschlossene Kolben wurde mit einem Kühler verbunden, welcher seinerseits mit einer vollkommen trockenen Vorlage in Verbindung stand und diese wieder an eine Wasserluftpumpe angesetzt. In der Kälte trat keine Reaction ein, jedoch nachdem der Kolben einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt worden war, entwickeln sich mit grosser Heftigkeit Dämpfe von Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Letztere wurden durch die Pumpe weggesaugt, während erstere sich in der Vorlage verdichten. Obwohl der Siedepunkt des Oxychlorids bei dem verminderten Luftdruck sehr niedrig ist, so ist man demnach nicht im Stande, das Imidchlorid auf diese Weise ganz rein von demselben zu erhalten. Der dunkelgelbe Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch und löste sich leicht in über Natrium getrocknetem Aether und Benzol, nicht aber in Petroleumäther und Ligroin. Die bei Abschluss von Feuchtigkeit abfiltrirte Lösung wurde durch Destillation vom Aether möglichst befreit und dabei das noch anhaftende Oxychlorid mit übergetrieben. Nach kurzem Stehen in der Kälte schied der Rückstand grosse harte Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 80—81° zeigten. Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz gab folgende Werthe:

I. 0.2391 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung, welche wie alle folgenden Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurden, 0.5255 Grm. CO_2 entspr. 0.143318 Grm. C. 0.0793 Grm. H_2O entspr. 0.008811 Grm. H.

II. 0.3442 Grm. Substanz gaben
0.7570 Grm. CO_2 entspr. 0.206455 Grm. C.
0.1140 Grm. H_2O entspr. 0.012666 Grm. H.

III. 0.5173 Grm. Substanz gaben
0.2723 Grm. Ag_2Cl_2 entspr. 0.06736 Grm. Cl_2.

IV. 0.1465 Grm. Substanz gaben
0.0783 Grm. Ag_2Cl_2 entspr. 0.01937 Grm. Cl_2.

Diese Zahlen stimmen auf die Zusammensetzung eines Körpers:

$$C_{13}H_9N_2O_2Cl.$$

Berechnet für:			Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{13}	= 156	= 59.89	59.94	59.98	—	—
H_9	= 9	= 3.46	3.69	3.68	—	—
N_2	= 28	= 10.75	—	—	—	—
O_2	= 32	= 12.28	—	—	—	—
Cl	= 35.5	= 13.62	—	—	13.02	13.22
	260.5	100.00				

Die Bildung des Imidchlorids entspricht folgenden zwei Gleichungen:

$$\text{I. } C_6H_5.CO.NHC_6H_4.(NO_2) + PCl_5 = POCl_3 + C_6H_5C(Cl)_2NHC_6H_4(NO_2)$$

Intermediäres Zwischenprod.

$$\text{II. } C_6H_5.C(Cl)_2.NH.C_6H_4.(NO_2) = HCl + C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N - C_6H_4.NO_2 \\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Es ist nicht möglich, die intermediäre Verbindung nachzuweisen, da bei der Temperatur, bei welcher die Einwirkung beginnt, sich auch zugleich die Abspaltung von Chlorwasserstoff vollzieht. Mit Wasser und Alkohol zersetzt sich das Imidchlorid unter Rückbildung des ursprünglichen Amids. Ein zum Beweis dieser Thatsache angestellter Versuch ergab einen Körper, der, über Schwefelsäure getrocknet, folgende Analyse lieferte:

0.1408 Grm. Substanz gaben 0.3323 Grm. CO_2 entspr. 0.09062727 Grm. C, 0.0600 Grm. H_2O entspr. 0.0066666 Grm. H.

	Berechnet für:	Gefunden:
C =	64.46 %	64.37 %
H =	4.13 %	4.73 %

Diese Rückbildung des Amids wird dadurch erklärt, dass zunächst eine Addition von Wasser zu dem Chlorid erfolgt und dann die Entstehung des Amids durch Säureaustritt vor sich geht. Diese Auffassung findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$C_6H_5.C\begin{cases}N-C_6H_4.NO_2\\Cl\end{cases} + H_2O. =$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}NHC_6H_4.NO_2\\-O\boxed{H}\\\boxed{Cl}\end{cases} = HCl + C_6H_5.C\begin{cases}NH.C_6H_4.NO_2\\O.\end{cases}$$

Einwirkung des Benz. m. Nitranilidimidchlorids auf Anilin.

Beim Uebergiessen des Imidchlorids mit ganz trockenem Anilin im Ueberschuss löste es sich unter ziemlich starker Wärmeentwickelung auf. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, die erkaltete erstarrte Masse mit Aether behandelt und abfiltrirt. Auf dem Filter blieb ein weisser Körper, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, dem Schmelzpunkt 191° zeigte und durch folgende Analyse sich als salzsaures Anilin erwies:

0.1947 Grm. Substanz gaben
0.2130 Grm. Ag_2Cl_2 entspr. 0.05260 Grm. Cl_2.

Berechnet für $C_6H_5NH_3Cl.$ = 27.41 % Cl.
Gefunden = 27.06 % Cl.

Das zur Trockene verdampfte Filtrat wurde in verdünnte Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt,

der nach dem Abfiltriren erhaltene weisse, flockige Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Benzol krystallisirt. In weit besser ausgebildeten Formen wurde die Verbindung aus einer Mischung von Petroleumäther und Benzol erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 144—145° constant. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende, der Formel $C_{19}H_{16}N_2$ entsprechenden Werthe:

I. 0.1227 Grm. Substanz gaben
0.3773 Grm. CO_2 entspr. 0.1029 Grm. C.
0.0657 Grm. H_2O. entspr. 0.0073 Grm. H.

II. 0.2167 Grm. Substanz gaben
0.6655 Grm. CO_2. entspr. 0.1815 Grm. C.
Wasserbestimmung verunglückt.

III. 0.1442 Grm. Substanz gaben bei 13° Temp. —763 Mm. Druck 10 Ccm. N.

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{19} =	228 =	83.82	83.86	83.76	—
H_{16} =	16 =	5.89	5.95	—	—
N_2 =	28 =	10.29	—	—	10.39
	272	100.00			

Dieser Körper hat dieselbe empirische Zusammensetzung, denselben Schmelzpunkt und die gleiche Eigenschaft wie das Benzenyldiphenylamidin, welches Wallach[1]) und Gerhardt[2]) durch Einwirkung von Anilin auf Benzanilidimidchlorid erhielten. Dieses sehr auffällige Resultat liess vermuthen, dass die Reaction unter Austritt von m. Nitranilin erfolgt sein. In der That konnte letzterer Körper mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Bei Wiederholung des Versuchs würde nach Beendigung der Reaction die Masse wieder mit Aether versetzt und die Flüssigkeit vom salzsauren Anilin abfiltrirt.

[1]) Annalen der Chemie, 82. 183.
[2]) Annalen der Chemie, 108. 219.

Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der aus den salzsauren Salzen des Amidins und m. Nitroanilin bestehende Rückstand mit verdünnter Natronlauge versetzt, das Nitranilin in viel Wasser gelöst, vom unlöslichen Amidin abfiltrirt und die gelbe wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelber krystallinischer Körper, welcher aus heissem Wasser in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 113—114° anschoss. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die dem m. Nitranilin entsprechende Zusammensetzung $C_6H_4NH_2(NO_2)$. 0.0448 Grm. Substanz gaben bei 14° Temp. 754 Mm. Druck 7.8 Ccm. N. entspr. 0.00910416 Grm. N.

N. berechnet = 20.29 %.
N. gefunden = 20.32 %.

Die Bildung des Benzenyldiphenylamidins muss daher stattgefunden haben unter Einwirkung von 3 Mol. Anilin, indem nicht nur das Chloratom des Imidchlorids, sondern auch die Gruppe $N-C_6H_4NO_2$ durch Anilinreste ersetzt wurden:

$$C_6H_5.C\begin{cases} N-C_6H_4.NO_2 \\ Cl \end{cases} + \begin{cases} H_2 \\ H \end{cases} \begin{cases} .NC_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5.NH_2$$

$$= NH_3.C_6H_5Cl + NH_2.C_6H_4.NO_2 + C_6H_5C\begin{cases} N-C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Nachdem diese eigenthümliche Reaction festgestellt worden war, galt es, dieselbe auf ihre etwaige Allgemeinheit zu prüfen, d. h. zu untersuchen, ob auch andere Aminbasen aus dem Benz. m. Nitranilidimidchlorid unter Eintritt ihrer bezüglichen Reste Nitranilin abzuscheiden im Stande sind.

Einwirkung von Benz. m. Nitranilid-imidchlorid auf p. Toluidin.

8 Grm. trockenes p. Toluidin in wasserfreiem Aether gelöst, wurden mit einer ätherischen Lösung von 10 Grm. Imidchlorid versetzt. Beim Verdunsten des Aethers trat lebhafte Reaction ein. Hierauf wurde die Masse einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um den Aether vollständig zu verjagen, den Rückstand mit Wasser ausgezogen, auf dem Filter gesammelt, gewaschen und durch Destillation mit Wasserdampf vom überschüssigen Toluidin befreit. Es hinterbleibt ein dickes, dunkles Oel, das beim Erkalten erstarrte und sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton löste, jedoch aus diesen Lösungen nicht krystallinisch zu erhalten war. Lässt man seine alkoholische Lösung an der Luft theilweise verdunsten, so scheidet es sich als schwere ölige Schicht wieder aus, welche durch Trennung von der oberen alkoholischen Mutterlauge wesentlich reiner erhalten wird. Nach mehrmaliger Wiederholung derselben Behandlung wurde es über Schwefelsäure vom anhaftenden Weingeist befreit und erstarrte dabei zu einer rothen spröden Masse, die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen wurde und dabei folgende Zahlen lieferte:

I. 0.1892 Grm. Substanz gaben
0.5000 Grm. CO_2 entspr. 0.136364 Grm. C.
0.0900 Grm. H_2O entspr. 0.001 Grm. H.

II. 0.2096 Grm. Substanz gaben
0.5576 Grm. CO_2 entspr. 0.152073 Grm. C.
0.1013 Grm. H_2O entspr. 0.012256 Grm. H.

III. 0.1886 Grm. Substanz gaben bei 12° Temp. 747 Mm. Druck 20.1 Ccm. N. entspr. 0.02344665 Grm. N.

Diese Werthe entsprechen der Zusammensetzung eines Körpers

$$C_{20}H_{17}N_3O_2.$$

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{20}	= 240	= 72,51	72.07	72.55	—
H_{17}	= 17	= 5.13	5.29	5.37	—
N_3	= 45	= 12.69	—	—	12.43
O_2	= 32	= 9.67	—	—	—
	331	100.00			

Die Verbindung ist demnach aus dem Benz. m. Nitroanilidimidchlorid unter einfacher Ersetzung des Chloratoms durch den p. Toluidinrest $NHC_6H_4CH_3$ entstanden. Es ist ein Amidin, welches als Benzenyl- m. Nitrophenylimid- p Tolylamid

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow N-C_6H_4NO_2\\ \searrow NHC_6H_4CH_3\end{matrix}$$

bezeichnet werden kann. Die Reaction unterscheidet sich von der Umsetzung zwischen Imidchlorid und Anilin dadurch, dass der Nitrophenylimidrest durch das Toluidin nicht eliminirt worden ist.

Es fragt sich nun, ob derselbe nicht vielleicht durch Anilin, oder auch durch Toluidin bei höherer Temperatur, herausgenommen werden könne.

Einwirkung von Anilin auf Benzenyl- m. Nitrophenyl- p. Tolylamid.

In Anilin löste sich das Amidin leicht auf und bildete, nachdem die Lösung einige Zeit gekocht worden war, beim Erkalten eine dunkelrothgelbe Masse, von der mittelst Wasserdampf das überschüssige Anilin abdestillirt wurde. Der Rückstand, ein gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel, wurde mit Wasser ausgekocht und schnell filtrirt, wobei sich aus dem Filtrat beim Erkalten lange, gelbe Nadeln abschieden. Nach einigemale wiederholtem Umkrystallisiren zeigten sie den constanten Schmelzpunkt

113—114°. Sie bestanden, wie auch die Elementaranalyse zeigt, aus m. Nitranilin.

I. 0.1310 Grm. Substanz gaben
0.2497 Grm. CO_2 entspr. 0.0681 Grm. C.
0.054 Grm. H_2O entspr. 0.006 Grm. H.

II. 0.2111 Grm. Substanz gaben bei 16° Temp. und 756 Mm. Druck 37.1 Ccm. N. entspr. 0.04362487 Grm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
C_6 = 72	= 52.19	51.99	—
H_6 = 6	= 4.35	4.58	—
O_2 = 32	= 23.18	—	—
N_2 = 28	= 20.28	—	20.38
138	100.00		

Der durch öfteres Auskochen mit Wasser vom Nitranilin befreite Rückstand wurde nun in Alkohol gelöst, mit überschüssiger concentrirter Salzsäure behandelt, Wasser hinzugefügt und die chlorwasserstoffsaure Lösung von einer indifferenten harzigen Masse abfiltrirt. Beim Uebersättigen mit Soda lies sie einen gelblichen Niederschlag fallen, welcher gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schlossen sich schwach gelbliche Nädelchen an, welche auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 131° schmolzen und bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

I. 0.1495 Grm. Substanz über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben
0.4604 Grm. CO_2 entspr. 0.125563 Grm. C.
0.0848 Grm. H_2O entspr. 0.009422 Grm. H.

II. 0.1877 Grm. Substanz gaben
0.5764 Grm. CO_2 entspr. 0.1572 Grm. C.
0.1099 Grm. H_2O entspr. 0.012211 Grm. H.

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die, einem Benzenyl-Phenylimid- p. Tolylamid entsprechende Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2$.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{20}	= 240	= 83.92	83.99	83.75
H_{18}	= 18	= 6.29	6.30	6.51
N_2	= 28	= 9.79	—	—
	286	100.00		

Die Umsetzung muss demnach entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow N-C_6H_4.NO_2\\ \searrow NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix} + H_2N.C_6H_5 =$$

$$C_6H_4.(NO_2).NH_2 + C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow N-C_6H_5\\ \searrow NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

verlaufen sein.

Einwirkung von p. Toluidin auf Benzenyl. m. Nitrophenylimid- p. Tolylamid.

Ganz wie mit dem Anilin wurde das Benzenyl m. Nitrophenylimid- p Tolylamid mit überschüssigem p. Toluidin in einem Kölbchen auf 200° erhitzt. Die noch heisse flüssige Masse wurde in eine Retorte gegossen und das überschüssige Toluidin mittelst Wasserdampf abdestillirt. Der Rückstand wurde dann wiederholt mit Wasser gut ausgekocht und schnell abfiltrirt. Aus der wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten nichts ab, und auch durch Ausschütteln mit Aether konnte ihr nichts entzogen werden. Das ungelöste dicke, gelbe Oel erstarrte beim Erkalten zu einer spröden Masse, welche in wenig Alkohol gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit viel Wasser versetzt wurde. Es schied sich dabei ein sehr dunkles Harz ab, während die filtrirte Lösung die salzsaure Verbindung einer Basis enthielt, welche nach Zusatz von kohlensaurem Natron als hellgelblicher, anfangs wachsähnlicher, bald aber hart und spröde werdender Körper ausfiel. Letzterer konnte nicht krystallinisch erhalten

werden. Dagegen bildete das aus ihm wieder dargestellte salzsaure Salz der Basis farblose Nadeln, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liessen und den Schmelzpunkt 211—212° besassen.

I. 0.1429 Grm. Substanz gaben
0.3566 Grm. CO_2 entspr. 0.097255 Grm. C.
0.0717 Grm. B_2O entspr. 0.007967 Grm. H.
II. 0.1228 Grm. lieferten
0.3047 Grm. CO_2 entspr. 0.07167 Grm. H.
III. 0.1479 Grm. Substanz gaben bei 21° Temp. 759 Mm. Druck 15.3 Ccm. N. entspr. 0.01739457 Grm. N.

Die hieraus berechneten Zahlen stimmen auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{27}H_{27}N_4O_2Cl$, d. h. auf das Salz des Productes direkter Anlagerung von 1 Mol. Toluidin an 1 Mol. des ursprünglichen Amidins:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH.C_6H_4.CH_3\\ -NH.C_6H_4.NO_2.HCl.\\ NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}$$

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{27}	= 324	= 68.28	68.06	67.89	—
H_{27}	= 27	= 5.69	5.57	5.84	—
N_4	= 56	= 11.80	—	—	11.76
O_2	= 32	= 6.75	—	—	—
bl	= 35.5	= 7.48	—	—	—
	474.5	100.00			

Reduction von Benzenyl. m. Nitrophenylimid-p. Tolylamid.

Die Reduction des nitrirten Amidins erfolgte augenscheinlich leicht beim Behandeln mit Zinn und starker Salzsäure. Mit der Zeit scheidet sich beim Stehen ein dickes Oel ab, welches am Rande in Nadeln krystallisirte, die zu warzenähnlichen Gebilden zusammen gefügt sind.

Auf dem Platinblech erhitzt, erwiesen sie sich organischer Natur mit anorganischem zinnhaltigen Rückstand.

Die Verbindung löste sich in warmem Wasser und konnte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit werden. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wurde im Scheidetrichter mit Soda übersättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdunsten Nadeln, welche beim Stehen an der Luft sich schnell färbten. In Folge dieser leichten Veränderlichkeit gaben die Elementaranalysen nicht genau zu der erwarteten Formel

$$C_{20}H_{19}N_3 = C_6H_5 . C \begin{cases} N - C_6H_4 . NH_2 \\ NH . C_6H_4 . CH_3 \end{cases}$$

stimmende Zahlen. Namentlich der Kohlenstoff blieb um etwas mehr als 1% unter den berechneten Werthen.

Es gaben nämlich:

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{20}	= 240	= 79.73	78.31	78.32	—
H_{19}	= 19	= 6.32	6.48	6.50	—
N_3	= 42	= 13.95	—	—	13.70
	301	100.00			

Immerhin geht daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass das vermuthete Derivat Benzenyl- m. Amidophenylimid- p. Tolylamid wirklich entstanden war. Um genauere Resultate zu erhalten, wandte ich mich zur Darstellung einiger Salze. Das pikrinsaure Salz war rein zu erhalten. Als 2.1 Grm. Pikrinsäure, in Aether gelöst mit 3 Grm. Base versetzt wurde, schied sich eine dicke, nicht krystallinische Masse aus, welche in heissem Wasser löslich war und dann beim Erkalten kleine Würfel absetzte, die den Schmelzpunkt 184° zeigten.

I. 0.2040 Grm. Substanz gaben
0.4405 Grm. CO_2 entspr. 0.120136 Grm. C.
0.0811 Grm. H_2O entspr. 0.009111 Grm. H.

II. 0.2932 Grm. Substanz gaben bei 14° Temp. 760 Mm. Druck 39.1 Ccm. N entspr. 0.04600506 Grm. N.

Diese Werthe entsprechen den für das Pikrat der Basis

$$C_{20}H_{19}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

berechneten Zahlen.

Berechnet für:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{26}	= 312	= 58,87	58.83	—
H_{22}	= 22	= 4.15	4.46	—
N_6	= 84	= 15.85	—	15.69
O_7	= 112	= 21.13	—	—
	530	100.00		

Ein Theil der ursprünglichen Zinnverbindung wurde aus heiss gesättigter wässeriger Lösung umkrystallisirt und so in wasserhellen Nadeln erhalten.

I. 0.2317 Grm. Substanz gaben 0.0955 Grm. SnO_2 entspr. 0.07499 Sn.

II. 0.6822 Grm. Substanz, beim Glühen mit CaO, Lösen in HNO_3 und auf 500 Ccm. verdünnt, gaben 50 Ccm. nach Volhardt titrirt 0.0175575 Grm. Cl.

Diese Werthe deuten auf einen Körper.

$$C_{20}H_{19}N_3 HCl + 2\,SnCl_2$$

Einwirkung der Imidchlorids auf Aethylamin.

Beim Sättigen der ätherischen Lösung von Imidchlorid mit Aethylamingas scheiden sich kleine Blättchen von salzsaurem Aethylamin aus. Verdunstet man darauf den Aether und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, so hinterbleibt eine weiche gelbe Masse, die krystallinisch erstarrt und aus verdünntem Alkohol in prachtvoll gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 72—73° krystallisirt.

I. 0.3160 Grm. Substanz über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben
0.7762 Grm. CO_2 entspr. 0.21169 Grm. C.
0.1684 Grm. H_2O entspr. 0.018711 Grm. H.

II. 0.1632 Grm. Substanz gaben bei 25° Temp., 753 Mm. Druck, 23.5 Ccm. N entspr. 0.02596375 Grm. N.

Diese Zahlen harmoniren mit der Formel $C_{15}H_{15}N_3O_2$, welche dem Benzenyl m. Nitrophenyläthylamidin

$$C_6H_5 . C \begin{cases} N-C_6H_4 . NO_2 \\ NH . C_2H_5 \end{cases}$$

zukommt.

Berechnet für:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 180	= 66.91	66.99	—
H_{15}	= 15	= 5.58	5.92	—
N_3	= 42	= 15.61	—	15.91
O_2	= 32	= 11.90	—	—
	269	100.00		

Die Bildung des Körpers lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$C_6H_5 . C \begin{cases} N-C_6H_4 . NO_2 \\ Cl \end{cases} + C_2H_5 . NH_2 = HCl + C_6H_5 . C \begin{cases} N-C_6H_4 . NO_2 \\ NH . C_2H_5 \end{cases}$$

Lässt man trockenes und flüssiges Aethylamin auf dieses Amidin in einem zugeschmolzenen Rohre bei 150° einwirken, so erfolgt keine Veränderung, namentlich auch keine Nitranilinabspaltung.

Einwirkung der Imidschlorids auf β Naphtylamin und Phenylhydrazin.

Mischt man die entsprechenden ätherischen Lösungen, so bilden sich beim Verdunsten des Aethers neue Amidine,

die man in analoger Weise reinigt, wie das Benzenyl m. Nitrophenyltolylamidin. Das Naphtylaminderivat scheidet sich als Oel aus seiner alkoholischen Lösung ab, während das Phenylhydrazinderivat aus Alkohol in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt 149° krystallisirt.

I. 0.2123 Grm. Substanz gaben
0.5821 Grm. CO_2 entspr. 0.158755 Grm. C.
0.0944 Grm. H_2O entspr. 0.0104889 Grm. H.

II. 0.1828 Grm. Substanz gaben bei 14° Temp., 755 Mm. Druck, 18.4 Ccm. N entspr. 0.02150408 Grm. N.

Diesen Zahlen gemäss hat der Körper die empirische Zusammensetzung $C_{23}H_{17}N_3O_2$, welcher dem Benzenyl-m. Nitrophenylnaphtylamiden

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}=N-C_6H_4 . NO_2\\ NH . C_{10}H_7\end{matrix}$$

zukommt.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{23}	= 276	= 75.20	74.78	—
H_{17}	= 17	= 4.63	4.94	—
N_3	= 42	= 11.45	—	11.76
O_2	= 32	= 8.72	—	—
	367	100.00		

I. 0.1601 Grm. Substanz gaben
0.4036 Grm. CO_2 entspr. 0.110072 Grm. C.
0.0671 Grm. H_2O entspr. 0.007456 Grm. H.

II. 0.2231 Grm. Substanz gaben bei 14° Temp., 749 Mm. Druck, 32 Ccm. N. entspr. 0.0370976.

Berechnet für: $C_6H_5 . C\leqslant^{N-C_6H_4 . NO_2}_{NH\,NHC_6H_5}$.

			Gefunden:	
C_{19}	= 228	= 68.67	68.75	—
H_{16}	= 16	= 4.82	4.66	—
O_2	= 32	= 9.64	—	—
N_4	= 56	= 16.87	—	—
	332	100.00		

Die Bildung der Amidine wird durch folgende Gleichungen erklärt:

$$C_6H_5 . C\leqslant^{N-C_6H_4 . NO_2}_{Cl} + C_{10}H_7 . NH_2 = HCl + C_6H_5 . C\leqslant^{N-C_6H_4 . NO_2}_{NH . C_{10}H_7}$$

$$C_6H_5 . C\leqslant^{N-C_6H_4 . NO_2}_{Cl} + NH_2 . NH . C_6H_5 = HCl + C_6H_5 . C\leqslant^{N-C_6H_4 NO_2}_{NH . NH . C_6H_5}.$$

In dem Vorstehenden ist der Nachweis geführt worden, dass der m. Nitrophenylrest $C_6H_4NO_2$ aus den denselben entstandenen Amidinen

$C_6H_5 . C\leqslant^{N-C_6H_4 . NO_2}_{NH . C_6H_5}$ und $C_6H_5 . C\leqslant^{N-C_6H_4 . NO_2}_{NH . C_6H_4 . CH_3}$

durch Erhitzen mit Anilin als Nitranilin abgespalten und durch den Phenylamidrest ersetzt wird. Merkwürdigerweise ist p. Toluidin nicht im Stande, diese Reaction unter gleichen Umständen zu bewerkstelligen. Das beim Erhitzen von Benzenyl m. Nitrophenylimid- p. Tolylamid mit p. Toluidin entstandene Additionsproduct

$$C_6H_5C\begin{cases}NH.C_6H_4NO_2\\NH.C_6H_4CH_3\\NH.C_6H_4CH_3\end{cases}$$

zeigt indessen, wie der Vorgang der Abspaltung von m. Nitranilin durch Anilin aus den ursprünglichen Amidinen aufzufassen ist. Ohne Zweifel bilden sich auch hier vorübergehend Additionsproducte, z. B.

$$C_6H_5.C\begin{cases}N-C_6H_4.NO_2\\NH.C_6H_5\end{cases} + NH_2.C_6H_5 =$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH.C_6H_4.NO_2\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$$

welche indessen beim Erhitzen nach der Gleichung

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH.C_6H_4NO_2\\NH.C_6H_5\\NH.H_5C_6\end{cases} = NH_2.C_6H_4NO_2 +$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}N-C_6H_5\\NH.C_6H_6\end{cases}$$

wieder zerfallen.

Aethamin liefert mit nitrirtem Imidchlorid überhaupt kein solches Additionsproduct und demgemäss auch kein Nitranilin.

Vita.

Ich, Edward Justus Berghausen, bin geboren den 21. August 1864 zu Cincinnati O. Von September 1871 besuchte ich die folgenden Schulen: First Districh School, Third Intermediat School und Woodward High School. Ende 1883 kam ich nach Deutschland, um mich dem Studium der Chemie zu widmen und verweilte zu diesem Zwecke drei Semester in Wiesbaden und fünf Semester in Leipzig. Während dieser Zeit hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Dr. H. Fresenius, Hankel, v. Meyer, Weddige, Schenk, Wislicenus, Zirkel, Dr. Ambronn, Dr. Beckmann, Dr. W. Fresenius und Dr. Hintz. Praktisch thätig war ich in den Laboratorien des Herrn Prof. Dr. Fresenius drei Semester, Prof. v. Meyer ein Semester, Prof. Dr. Wislicenus vier Semester und Prof. Wiedemann ein Semester.